Studien

in der

Phenyldiaethylencarbonsäurereihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

K. b. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

vorgelegt von

Ludwig Diehl aus Schotten.

MÜNCHEN 1886.

Druck von M. Ernst (vorm. G. Pollner).

Studien

in der

Phenyldiaethylencarbonsäurereihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

K. b. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

vorgelegt von

Ludwig Diehl aus Schotten.

MÜNCHEN 1886.

Druck von M. Ernst (vorm G. Pollner).

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herrn Professoren Denis-Monnier und Dr. Gräbe in Genf, für die Förderung meiner Studien, sowie vorzüglich Herrn Professor Dr. A. v. Baeyer für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für das gütige Wohlwollen, dessen ich mich stets von seiner Seite zu erfreuen hatte, meinen wärmsten Dank auszusprechen

Dessgleichen ist es mir angenehme Pflicht Herrn Dr. Alfred Einhorn, Privatdocent in Aachen, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für seine thatkräftige Unterstützung herzlichst zu danken.

München, im Februar 1886.

Seitdem man die nahen Beziehungen erkannt hat, in denen das Indol und das Chinolin zu zahlreichen im thierischen und pflanzlichen Organismus hervorgebrachten complicirten Verbindungen stehen, hat das Studium dieser und ähnlicher Körper das regste Interesse der Chemiker hervorgerufen.

v. Baeyer hat durch seine Arbeiten im Gebiete der Indigochemie die Constitution des Indols festgestellt und gezeigt, dass dasselbe aus einem Benzolkern und einem mit diesem durch zwei gemeinschaftliche Kohlenstoffatome verbundenen, fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ring besteht, während er durch die Synthese des Chinolins aus Orthoamidozimmtsäure die Körner'sche Hypothese bewiesen hat, dass nämlich das Chinolin als ein Naphtalin anzusehen sei, in welchem eine α-Methingruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist. Nach diesen Resultaten schien es nun in hohem Grade interessant ähnliche Gebilde herzustellen, in denen der stickstoffhaltige Atomring aus mehr als sechs Gliedern besteht, eine Aufgabe, mit der sich v. Baeyer und Jackson beschäftigt haben.[1]) Sie gingen zu diesem Zweck von der normalen Phenylvaleriansäure aus, aus der sie durch Nitriren ein schwer erstarrendes Nitroproduct erhielten, welches sich bei der Reduction in ein rothes Oel verwandelte, das ein Gemisch von rohen Amidosäuren darstellte und in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der

[1]) Berichte der deutsch chem. Gesellsch. XIII, 118 f.

Kälte löslich war. Es hatte sich also kein Körper vom Typus des Hydrocarbostyrils gebildet, woraus v. Baeyer und Jackson den Schluss ziehen, dass die Orthoamidophenylvaleriansäure, die höchstwahrscheinlich in dem Gemisch der rohen Amidosäuren vorhanden war, nicht im Stande ist ein inneres Anhydrid zu bilden. Das Resultat aller seiner hier einschlägigen Arbeiten fasst v. Baeyer in dem Satze zusammen,[1]) dass die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten oder dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette, wenn dies mit Sauerstoff in irgend welcher Form beladen ist, unter Wasseraustritt verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren.

Dieser Satz findet auch eine Erklärung in der von v. Baeyer vor kurzer Zeit aufgestellten Theorie,[2]) dass bei der Bildung von ringförmig geschlossenen Atomketten mit weniger als fünf oder mehr als sechs Gliedern eine der Grösse der Ablenkung der Valenzrichtungen des Kohlenstoffs aus ihrer Ruhelage proportionale Spannung entsteht, welche die Bildung solcher Ringe erschwert.

Da es v. Baeyer und Jackson nicht gelungen war die reine Orthoamidophenylvaleriansäure herzustellen, so sind die erwähnten Versuche auch nicht ganz einwurfsfrei, und stellte ich mir desshalb die Aufgabe auf einem anderen Wege zu der reinen Orthoamidophenylvaleriansäure zu gelangen, um an ihr die Fähigkeit der Ringschliessung zu studiren. Zur Herstellung derselben ging ich von einem Condensationsproduct des Orthonitrozimmtaldehyds mit Aceton, dem Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon, aus, nachdem es mir nicht gelungen war aus dem bei der Vereinigung

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XIII, 123.

[2]) „ „ „ „ „ XVIII, 2278.

von Zimmtaldehyd mit Aceton entstandenen Phenyldiaethylenmethylketon eine Orthonitroverbindung herzustellen.

Im Folgenden fasse ich die Resultate meiner Arbeit zusammen.

Erster Theil.

Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton.

Die Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Ich habe mich folgender Methoden bedient.

Zu einer Mischung von 10 Theilen Zimmtaldehyd mit 6 Theilen Aceton, welches durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss, lässt man tropfenweise zehnprocentige Natronlauge fliessen. Die alkalische Reaction verschwindet hierbei zu Anfang regelmässig, wobei man Temperatursteigerungen von 12 bis 15 Grad beobachten kann, welche der Reaction schädlich sind, und es ist desshalb vortheilhaft dieselben von Zeit zu Zeit etwas zu mindern, indem man das Gefäss in kaltes Wasser eintaucht. In der Flüssigkeit entsteht hierbei zuerst ein körniger Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Natronlauge, womit so lange fortgefahren wird, bis die alkalische Reaction dauernd bestehen bleibt, sich wieder auflöst. Man lässt nun das Reactionsproduct zwölf Stunden stehen und trägt es sodann in Wasser ein, wobei das überschüssige Aceton in Lösung geht und die Masse bald zu einem gelbbraunen, krystallinischen Körper erstarrt, welcher einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch besitzt,

der ganz verschieden von dem des Zimmtaldehyds ist. Die krystallinische Masse wird dann zwischen zwei porösen Platten ausgepresst um sie möglichst von anhängendem Wasser zu befreien, und hierauf aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich aus derselben schöne, goldgelbe, durchsichtige Nadeln ab, welche im Laufe der Untersuchung als Di-phenyldiaethylenketon erkannt wurden und später näher beschrieben werden sollen. In der Mutterlauge befindet sich ein zweiter Körper, welcher das Hauptproduct ausmacht, nämlich das Phenyldiaethylenmethylketon, welches durch die Vereinigung von einem Molekül Zimmtaldehyd mit einem Molekül Aceton unter Austritt von Wasser entsteht. Die Trennung der beiden Körper gelingt durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol.

Phenyldiaethylenmethylketon.

$$C_6H_5—CH=CH—CH=CH—CO—CH_3.$$

Vortheilhafter als nach der soeben beschriebenen Methode lässt sich das Phenyldiaethylenmethylketon erhalten, wenn man die Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton mit ganz verdünnter Natronlauge ausführt nach der von Claisen angegebenen Methode, wobei die Bildung des Di-phenyldiaethylenketons vollständig vermieden wird. Zu dem Zweck werden in einer genügend grossen, mit einem gut schliessenden Glasstöpsel versehenen Flasche 80 Theile Aceton in 3600 Theilen Wasser gelöst und 40 Theile Zimmtaldehyd zugegeben. Man schüttelt gut durch, wobei eine weisse Emulsion gebildet wird, giebt zu dieser 40 Theile einer 10procentigen Natronlauge und wiederholt das Schütteln der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit.

Nach 48 Stunden ist die Condensation beendet, und es hat sich der grösste Theil des Reactionsproductes in Form einer festen, krystallinischen Masse abgeschieden, während ein Theil in schwach gelben, dünnen, breiten Nadeln aus der wässerigen Flüssigkeit auskrystallisirt ist. Das Condensationsproduct wird abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt, woraus es nach dem Behandeln mit Thierkohle in grossen, rhombischen Platten mit gekrümmten Seitenflächen erhalten wird, die bei 68° schmelzen. Das Phenyldiaethylenmethylketon ist leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, spurenweise auch in Wasser löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit tief gelber Farbe auf, welche jedoch bei Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Selbst im luftverdünnten Raum lässt sich das Keton nicht destilliren, da es sich hierbei unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt. Die wohlausgebildeten und trocknen Krystalle des Phenyldiaethylenmethylketons gehen an der Luft mit der Zeit in ein dunkelgelbes, stechend riechendes Oel über.

Die Elementaranalyse ergab für das exsiccatortrockene Product folgendes Resultat:

0,2274 gr. Substanz gaben 0,6999 gr. CO_2 und 0,1424 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O$:		Gefunden:
C	83,72	83,93 pCt.
H	6,97	6,95 „

Die beschriebene Condensation ist demnach in der durch folgende Formel illustrirten Weise vor sich gegangen, nach welcher das Phenyldiaethylenmethylketon als ein Homologes des von Claisen und Claparède[1]) aus dem Benzaldehyd und Aceton erhalte-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XIV. 2461.

nen Benzylidenacetons, $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$, aufzufassen ist.

$$C_6H_5-CH=CH-CHO + CH_3-CO-CH_3$$
$$= C_6H_5-CH=CH-CH=CO-CH_3 + H_2O.$$

Als ich das alkalische Filtrat des Phenyldiaethylenmethylketons mit Salzsäure ansäuerte, so trübte es sich, und beim Ausschütteln mit Aether ging in diesen eine Verbindung, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels fest und krystallinisch zurückblieb und als Zimmtsäure erkannt wurde, da sie nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 133° schmilzt, in Schwefelkohlenstofflösung Brom addirt unter Bildung des Zimmtsäuredibromids, welches zum Ueberfluss noch mit Sodalösung in das nach Hyacinthen riechende α-Bromstyrol verwandelt wurde. Die Menge der gebildeten Zimmtsäure ist nur gering und beträgt je nach den Umständen $2^1/_2$ bis 5 Procent des angewandten Zimmtaldehyds, so dass es wahrscheinlich erscheint, dass sie nicht das Product einer Nebenreaction ist, sondern aus dem Zimmtaldehyd durch den Sauerstoff der Luft direct gebildet wird.

Phenylhydrazinderivat des Phenyldiaethylenmethylketons.

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{}{}}-C=N_2H-C_6H_5$$

Zur Herstellung der Phenylhydrazinverbindung werden äquivalente Mengen des Ketons und Phenylhydrazins in absolutem Alkohol gelöst und erwärmt, wobei die Lösung eine citronengelbe Farbe annimmt und beim Erkalten das Condensationsproduct ausfallen lässt. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten, und zwar in schön ausgebildeten, citronengelben, lebhaft seideglänzenden Blättchen, die den Schmelzpunkt 180° zeigen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers führte zu folgenden Zahlen:

1) 0,2613 gr. Substanz gaben 0,7912 gr. CO_2 und 0,1670 gr. H_2O.

2) 0,5093 gr. Substanz gaben 49,5 Ccm. N bei 21° und 753,6 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{15}N_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	82,44	82,57	— pCt.
H	6,87	7,10	— „
N	10,68	—	10,97 „

Ausser in absolutem Alkohol ist die Phenylhydrazinverbindung noch in Aether schwer löslich, während sie sich in heissem Alkohol und besonders in Eisessig und Essigäther leicht auflöst.

Dibromid des Phenyldiaethylenmethylketons.

$$C_6H_5 - C_4H_4Br_2 - CO - CH_3$$

Dasselbe entsteht, indem man zur Auflösung des Ketons in Aether so viel einer aetherischen Bromlösung giebt, bis keine Entfärbung mehr stattfindet. Es fällt hierbei das Bromid, welches in Aether nahezu unlöslich ist, als krystallisirter, weisser Niederschlag aus, den man abfiltrirt mit Aether wäscht und auf einer porösen Platte trocknet. Das Product wird sodann aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und in mikroskopisch kleinen Nädelchen erhalten, welche bei 173,5° schmelzen, wobei die Verbindung unter lebhafter Gasentwicklung sich zersetzt und schwarz wird.

Bei der Brombestimmung, welche mit der bei

100° getrockneten Substanz nach Carius ausgeführt wurde, erhielt ich folgendes Resultat:

0,1825 gr. Substanz gaben 0,205 gr. Ag. Br.

Berechnet für $C_{12}H_{12}OBr_2$:	Gefunden:
Br 48,17	47,77 pCt.

Phenyldiaethylencarbonsäure.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - COOH.$$

Wenn man das Benzylidenaceton mit unterchlorigsaurem Natron kocht, so entsteht, wie Ch. Rudolph beobachtet hat, unter Entbindung von Chloroform Zimmtsäure, ein Verfahren, welches den Höchster Farbwerken patentirt wurde.[1])

Wendet man diese Reaction auf das Phenyldiaethylenmethylketon an, so wird ebenfalls Chloroform gebildet, und es entsteht die Phenyldiaethylencarbonsäure, ein Vorgang, welcher gemäss folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - CO - CH_3 + 3ClOH + H_2O = C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - COOH + CHCl_3 + 3H_2O.$$

Zur Ausführung dieser Reaction verfährt man wie folgt:

Zu einer aus Chlorkalk und Soda frisch bereiteten Lösung von unterchlorigsaurem Natron, die etwas Soda im Ueberschuss enthält, giebt man das Keton und erwärmt in einer Kochflasche auf circa 80 bis 90°, wobei das Keton schmilzt. Um dasselbe recht fein zu vertheilen, verschliesst man das Gefäss mit einem Stopfen und schüttelt. Oeffnet man nun, so entweichen Dämpfe, die an ihrem Geruch leicht als Chloroform erkannt werden. Die weitere Verarbeitung

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XVI, 449.

geschieht in der Art, dass man abwechselnd den Kolben schliesst, rasch durchschüttelt und wieder öffnet, und damit so lange fortfährt, bis die Anfangs lebhafte Entwicklung von Chloroform beendet ist. Schon nach wenigen Minuten ist das erreicht und dann alle Substanz in Lösung gegangen; man kühlt nun rasch ab und zersetzt die Lösung, welche das Natronsalz der Phenyldiaethylencarbonsäure enthält, mittelst schwefliger Säure, die zugleich den Zweck hat, die überschüssige unterchlorige Säure unschädlich zu machen, welche sonst weiter auf den neu gebildeten Körper einwirkt. Man erhält die Phenyldiaethylencarbonsäure so in quantitativer Ausbeute in weissen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht absolut rein vom Schmelzpunkt 166° erhalten werden und bei der Elementaranalyse zu folgendem Ergebniss führten:

0,2744 gr. Substanz gaben 0,7632 gr. CO_2 und 0,1429 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$:		Gefunden:	
C	75,86	75,85	pCt.
H	5,74	5,78	„

Die Phenyldiaethylencarbonsäure hat übrigens früher schon Perkin[1]) dargestellt, und zwar durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron.

Phenylaethylenpropionsäure.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - COOH.$$

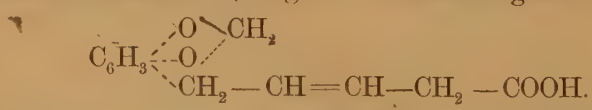
Diese Substanz lässt sich ohne Schwierigkeit aus der Phenyldiaethylencarbonsäure nach der von Perkin[2]) und von v. Baeyer und Jackson[3]) ange-

[1]) Jahresbericht 1877, 791.

[2]) Chem. Soc. 1877. I, 403.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XIII, 122.

gebenen Methode durch Reduction mit Natriumamalgam gewinnen. Perkin beschreibt die Säure als ein Oel und v. Baeyer und Jackson geben an, dass sie in einer Kältemischung krystallisirt und dann bei 28° schmilzt; ich fand, dass der Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 31°, liegt. Die Phenylaethylenpropionsäure habe ich desshalb nochmals hergestellt, um womöglich die Constitution derselben zu beweisen. Es ist nämlich bisher noch nicht sicher ermittelt, in welcher Weise sich bei der Hydrirung die beiden Wasserstoffatome an die Phenyldiaethylencarbonsäure addiren. v. Baeyer und Jackson haben zwar früher schon angenommen, dass dieselben sich an jene beiden Kohlenstoffatome anlagern, welche der Carboxylgruppe benachbart sind und also am meisten unter dem Einfluss der sauerstoffhaltigen Gruppe stehen; ihre Ansicht beruht jedoch nur auf speculativen Erwägungen, und es wäre ja recht wohl denkbar, dass die addirten Wasserstoffatome der Phenylaethylenpropionsäure am γ- und δ-Kohlenstoffatom sich befinden oder etwa am α- und δ-Kohlenstoffatom. Haben doch Fittig und Weinstein unlängst für die α-Hydropiperinsäure, welche durch Reduction der Piperinsäure entsteht und die gleiche Seitenkette wie die Phenyldiaethylencarbonsäure hat, folgende Formel aufgestellt:



Es sind demnach folgende drei Constitutionsformeln für die Phenylaethylenpropionsäure in Erwägung zu ziehen.

I. $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$,

II. $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH = CH - COOH$,

III. $C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$.

Das Studium der aromatischen Säuren, welche

doppeltgebundene Kohlenstoffatome enthalten, hat ergeben, dass dieselben unter dem Einfluss oxydirender Agentien, zumal bei Anwendung von Permanganat in alkalischer Lösung, mit besonderer Leichtigkeit an der Stelle der doppelten Bindung zerfallen, wobei zunächst Aldehyde gebildet werden; so entsteht z. B. bei der Oxydation von Zimmtsäure Benzaldehyd:

$C_6H_5 — CH = CH — COOH$ giebt $C_6H_5 — CHO$.

Oxydirt man nun die Phenylaethylenpropionsäure, so muss man je nachdem die Formel I, II oder III richtig ist entweder Benzaldehyd, Hydrozimmtaldehyd oder Phenylessigsäurealdehyd, also Substanzen, welche alle drei gut studirt sind, erhalten; es hat sich nun ergeben, dass hierbei Benzaldehyd gebildet wird, wodurch meines Erachtens die Formel I für die Phenylaethylenpropionsäure bewiesen ist, also jene Formel, welche v. Baeyer und Jackson früher schon für die richtige erklärt haben.

Die Oxydation habe ich folgendermassen vorgenommen:

Die Phenylaethylenpropionsäure wurde in zweiprocentiger, alkalischer Lösung in Gegenwart von Benzol mit anderthalb Theilen einer in der Kälte gesättigten Permanganatlösung unter Abkühlung oxydirt und die Flüssigkeit, welche durch den ausgeschiedenen Braunstein in Emulsion geräth, mit gerade soviel schwefliger Säure versetzt, als zur Auflösung des Braunsteins erforderlich ist, wobei sich die Flüssigkeit wieder in eine wässerige und eine Benzolschicht theilt, welch letztere die Hauptmenge des gebildeten Benzaldehyds enthält. Derselbe wird dadurch isolirt, dass man die Benzollösung mit einer Auflösung von saurem schwefligsaurem Alkali durchschüttelt, welches mit dem Aldehyd bekanntlich eine Verbindung eingeht, aus der man denselben durch Behandlung mit Soda wieder in

Freiheit setzt und ihn mit Wasserdämpfen destillirt. Es sei noch angeführt, dass auch die erwähnte wässrige Flüssigkeit noch etwas Benzaldehyd in Lösung zurückhält, welcher durch Zusatz von Soda und Wasserdampfdestillation sich ebenfalls gewinnen lässt. Dem Destillat mit reinem Aether entzogen, stellt der Aldehyd nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein stark lichtbrechendes, farbloses Oel dar, das den charakteristischen Geruch und alle Eigenschaften des Bittermandelöls besitzt, mit Phenylhydrazin leicht ein Condensationsproduct bildet, welches aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt, die bei 152,5° schmelzen, also genau den Schmelzpunkt zeigt, den Emil Fischer für das Phenylhydrazinderivat des Benzaldehyds angegeben hat.

Di-phenyldiaethylenketon.

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CH=CH \\ C_6H_5-CH=CH-CH=CH \end{matrix}\!\!>CO$$

Wie bereits oben erwähnt entsteht bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton mit zehnprocentiger Natronlauge in untergeordneter Menge ein in Alkohol schwer löslicher Körper, das Diphenyldiaethylenketon. Vortheilhafter gelangt man zu demselben vom Phenyldiaethylenmethylketon aus, und zwar durch weitere Condensation desselben mit Zimmtaldehyd, eine Bildungsweise, welche zugleich über die Constitution dieser Verbindung Aufklärung giebt. Zur Ausführung der erwähnten Condensation werden 7 Theile des Ketons und 5,2 Theile Zimmtaldehyd in 150 Theilen absoluten Alcohols gelöst und diese Lösung mit 200 Theilen Wasser versetzt, wobei sie sich trübt; hierauf giebt man zu derselben 20 Theile zehnprocentiger Natronlauge und schüttelt gut durch. Die gelbe trübe Flüssigkeit ist im Laufe weniger Stunden

vollständig von Krystallen durchsetzt, welche nichts anderes als Diphenyldiaethylenketon sind. Man saugt dieselben ab und krystallisirt sie aus absolutem Alkohol um, wobei sie in schönen goldgelben Nadeln erhalten werden, die bei 142° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol, sowie in Eisessig und Essigaether. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit prächtiger, violetter Farbe auf, die beim Verdünnen der Säure mit Wasser verschwindet.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,35576 gr. Substanz gaben 1,1541 gr. CO_2 und 0,21265 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O$:	Gefunden:
C	88,11	88,47 pCt.
H	6,29	6,64 „

Hieraus ergiebt sich, dass das Diphenyldiaethylenketon aus dem Phenyldiaethylenmethylketon und Zimmtaldehyd gemäss folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_5-CH=CH-CH=\begin{matrix}CH\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO$$

$$+\ C_6H_5-CH=CH-CHO$$

$$\begin{matrix}C_6H_5-CH=CH-CH=CH\\C_6H_5-CH=CH-CH=CH\end{matrix}\!\!>CO + H_2O.$$

Es ist das Diphenyldiaethylenketon demnach ein Homologes des Dibenzylidenacetons, welches man nach Claisen und Claparède[1]) bei der Condensation von Benzylidenaceton mit Benzaldehyd erhält.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XIV, 2471.

Phenylhydrazinderivat des Diphenyldiaethylenketons.

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CH = CH - CH = CH \\ C_6H_5 - CH = CH - CH = CH \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C = N_2H - C_6H_5.$$

Diese Verbindung entsteht mit grosser Leichtigkeit, wenn man zu 30 Theilen des in 100 Theilen Eisessig gelösten Diphenyldiaethylenketons 12 Theile Phenylhydrazin giebt und erwärmt. Die Flüssigkeit wird sodann abgekühlt und das zwei- bis dreifache Volum Alkohol zugesetzt, wodurch die prächtig goldgelbe Verbindung ausfällt, welche man abfiltrirt, mit etwas Alkohol wäscht und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 166° krystallisirt. Dieser Schmelzpunkt erscheint deswegen auffällig, weil die Phenylhydrazinverbindung des Phenyldiaethylenmethylketons höher schmilzt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung führte zu folgenden Werthen:

1) 0,2899 gr. Substanz gaben 0,9059 gr. CO_2 und 0,1689 gr. H_2O.

2) 0,5622 gr. Substanz gaben 35,5 Ccm N bei 19° und 753,6 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2$:		Gefunden:		
		I.	II.	
C	86,17	85,21	—	pCt.
H	6,38	6,47	—	„
N	7,44	—	7,303	„

Die vorliegende Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Alkohol, ferner in Benzol, Eisessig und Essigaether auf.

Zweiter Theil.

Wie ich in der Einleitung bereits ausgesprochen habe, lag es in meiner Absicht, die Orthoamidoverbindungen der Phenyldiaethylencarbonsäurereihe auf ihre Fähigkeit zu untersuchen durch innere Anhydridbildung in Körper überzugehen, die im weiteren Sinne Homologe des Chinolins oder seiner Derivate sind. Zu diesem Zwecke habe ich mir die Aufgabe gestellt, das oben beschriebene Phenyldiaethylenmethylketon zu nitriren in der Erwartung, dabei neben der Paranitroverbindung auch das Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon zu erhalten. Das Ziel liess sich auf diesem Wege jedoch nicht erreichen, obgleich bei den zahlreichen Nitrirversuchen, die ich ausgeführt habe, die Bedingungen auf das Mannichfachste variirt wurden. Mochte ich mit rauchender oder abgerauchter Salpetersäure, mit Mischungen von Salpeter- und Schwefelsäure in den verschiedensten Verhältnissen, mit Schwefelsäure und Salpeter oder mit Salpetersäure und Eisessig bei niederer oder höherer Temperatur nitriren, so wurden stets nur harzige Produkte erhalten, aus welchen sich krystallisirende Körper nicht isoliren liessen. Ich sah mich desshalb veranlasst die Erreichung meines Zieles auf einem anderen Wege anzustreben und ging dabei direct von einer Orthonitroverbindung, nämlich dem Orthonitrozimmtaldehyd aus, dessen Fähigkeit sich mit Acetaldehyd zu condensiren schon früher von A. Einhorn[1]) beobachtet worden ist, und der, wie ich im Laufe der folgenden Untersuchung constatirt habe, auch mit grosser Leichtigkeit im Stande ist, sich mit Aceton zu dem Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon zu vereinen.

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XVII, 2027.

Orthonitrozimmtaldehyd.

Da ich zur Ausführung der folgenden Versuche grösserer Mengen Orthonitrozimmtaldehyd bedurfte, habe ich mich zunächst nach einer möglichst vortheilhaften Methode zur Herstellung desselben umgesehen. Vor einiger Zeit hat F. Kinkelin[1]) in den Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft ein Verfahren zur Herstellung des Metanitrozimmtaldehyds aus Metanitrobenzaldehyd und Acetaldehyd unter Einwirkung verdünnter Natronlauge beschrieben, nach welchem er 50 Prozent der theoretisch berechneten Menge an Metanitrobenzaldehyd bekommt. Kinkelin hält es für zweifellos, dass sich die isomeren Nitrozimmtaldehyde in gleich einfacher Weise aus den entsprechenden Nitrobenzaldehyden darstellen lassen werden. Diese Ansicht hat sich bei meinen Versuchen in der Orthoreihe nur insofern als zutreffend erwiesen, als es wohl möglich ist, in der angedeuteten Weise aus Orthonitrobenzaldehyd den entsprechenden Nitrozimmtaldehyd zu erhalten, jedoch betragen die Ausbeuten in der Orthoreihe nicht 50 sondern kaum 40 Prozent der Theorie, während man nach der v. Baeyer-Drewsen'schen Methode,[2]) bei welcher erst der acetaldehydhaltige Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd gebildet wird, der dann durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, welch letzteres, wie ich gefunden, vortheilhaft durch Eisessig ersetzt werden kann, unter Austritt von Aldehyd und Wasser in den Orthonitrozimmtaldehyd übergeführt wird, annähernd 70 Prozent erhält, so dass es unbedingt vortheilhafter ist dies letztere Verfahren anzuwenden, wenn es sich darum handelt Orthonitrozimmt-

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XVIII, 483.
[2]) „ „ „ „ „ XVI. 2207.

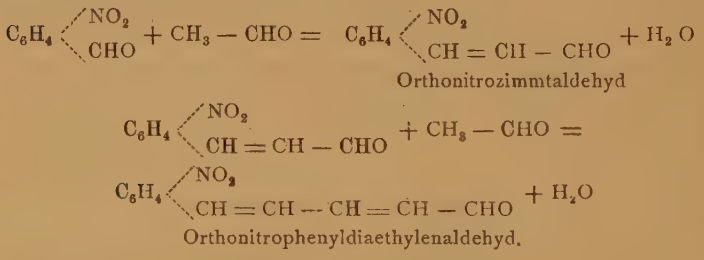
aldehyd aus Orthonitrobenzaldehyd herzustellen. In Folgendem gebe ich das thatsächliche Material, welches dieser Ansicht als Grundlage dient.

Zur Darstellung des Orthonitrozimmtaldehyds habe ich 50 gr. Orthonitrobenzaldehyd in 800 gr. absolutem Alkohol aufgenommen, dazu $1^1/_2$ kg. Wasser gegeben, wobei die Flüssigkeit zu opalisiren anfing, und die Lösung dann mit etwas mehr als der berechneten Menge, circa 16 gr., frisch bereiteten Acetaldehyds versetzt. Nach und nach werden ihr dann ungefähr 30 gr. zehnprocentiger Natronlauge mit der Vorsicht zugegeben, dass die Flüssigkeit noch keine alkalische Reaction zeigt, was zu vermeiden ist, weil sich sonst Indigo und harzige Producte bilden. Nach mehrstündigem Stehen fährt man mit der allmählichen Zugabe von Alkali so lange fort, bis die alkalische Reaction bestehen bleibt, was im Ganzen mit ungefähr 35 gr. der zehnprocentigen Lauge erreicht wird. Nach kaum 24 Stunden scheidet sich die grösste Menge des gebildeten Orthonitrozimmtaldehyds aus der alkoholischen Flüssigkeit aus, man filtrirt ihn ab und extrahirt hierauf die Mutterlauge, welche man vorher mit Kochsalz versetzt hat, mit Aether. Die aetherisch-alkoholischen Lösungen hinterlassen beim Abdestilliren ein dickes, braunes Oel, welches in wässerigem Alkohol gelöst auf Zusatz von Alkali reichlich Indigo abscheidet, und desshalb wohl unreines, aldolartiges Condensationsproduct von Orthonitrobenzaldehyd mit Aldehyd darstellt, eine Annahme welche noch dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, weil die Substanz beim Kochen mit Essigsäureanhydrid noch weitere Mengen von Orthonitrozimmtaldehyd giebt, welche mit dem direct gewonnenen Nitroaldehyd vereint, aus absolutem Alkohol, nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle, umkrystallisirt werden. Man erhält den Orthonitro-

zimmtaldehyd dann in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 127 bis $127^{1}/_{2}^{0}$.

50 gr. Orthonitrobenzaldehyd liefern nach diesem Verfahren nur 23 gr. Orthonitrozimmtaldehyd, während man nach der v. Baeyer-Drewsen'schen Methode daraus 40 gr. erhalten kann, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe.

Die directe Bildung des Orthonitrozimmtaldehyds aus Orthonitrobenzaldehyd und Acetaldehyd ist desshalb nicht ganz uninteressant, weil A. Einhorn früher schon ein directes Condensationsprodukt aus Orthonitrozimmtaldehyd und Acetaldehyd beschrieben hat, und man demnach jetzt vom Orthonitrobenzaldehyd aus durch succesive Condensation mit Acetaldehyd zum Orthonitrophenyldiaethylenaldehyd gelangen kann.



Nitrirung des Zimmtaldehyds.

Zur Herstellung des Orthonitrozimmtaldehyds ist es übrigens nicht absolut nothwendig vom Orthonitrobenzaldehyd auszugehen; er entsteht nämlich neben dem Paranitrozimmtaldehyd auch beim directen Nitriren des käuflichen Zimmtaldehyds.

Wenn man in 500 gr. concentrirte Schwefelsäure, welcher vorher 20 gr. Salpeter zugegeben werden, tropfenweise 25 gr. Zimmtaldehyd unter Umrühren einträgt, und dabei durch Abkühlung des Gefässes dafür sorgt, dass die Temperatur 5° nicht überschreitet

und am Besten stets unter 0° bleibt, so findet vollständige Auflösung des Zimmtaldehyds statt und beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein Gemenge von Ortho- und Paranitrozimmtaldehyd in Flocken aus. Man saugt dasselbe ab und krystallisirt es zur Reinigung unter Anwendung von Thierkohle aus heissem Alkohol um.

Die Trennung der beiden Aldehyde, der sich Anfangs ganz erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellten, ist in exacter Weise durch ihre Natriumbisulfitverbindungen gelungen, die eine ganz verschiedene Löslichkeit in mit viel Kochsalz versetztem Spiritus besitzen. Zum Zwecke der Trennung wird das Gemenge der Nitrozimmtaldehyde in absolutem Alkohol bei Siedetemperatur gelöst und der heiss gesättigten Flüssigkeit ungefähr das gleiche Volumen Natriumbisulfitlösung unter Umrühren zugegeben. Man vermeidet nunmehr jedes Erwärmen und lässt sofort erkalten, weil die Nitroaldehyde in der Wärme gegen Bisulfit äusserst empfindlich sind, und der Orthonitrozimmtaldehyd dadurch sogar mit Leichtigkeit vollständig in Chinolin übergeführt werden kann.

Beim Erkalten der Lösung fällt ein grosser Theil der Bisulfitverbindung des Paranitrozimmtaldehyds von selbst aus. Die vollkommene Abscheidung derselben erreicht man jedoch nur durch Eintragen von viel Kochsalz, wobei fleissiges Umrühren zu empfehlen ist, damit die Lösung möglichst vollständig mit Kochsalz gesättigt wird. Man lässt nun 12 Stunden stehen und saugt dann die vollständig ausgefällte Bisulfitverbindung des Paranitrozimmtaldehyds und das überschüssige Kochsalz ab; die Mutterlauge enthält jetzt nur noch die Bisulfitverbindung des Orthonitrozimmtaldehyds, welche ungewöhnlich leicht in der alkoholischen Flüssigkeit löslich ist und die man, wenn es

sich um die Isolirung des Aldehyds handelt zweckmässig gar nicht abscheidet sondern direct weiter verarbeitet. Zu dem Zweck verdünnt man die Lösung mit dem 8 bis 10fachen Volumen Wasser und trägt concentrirte Schwefelsäure ein, wobei unter starker Erhitzung ein Zerfall der Bisulfitverbindung stattfindet und die grösste Menge des Orthonitrozimmtaldehyds sich in Flocken abscheidet. Die letzten Reste desselben entzieht man der erkalteten sauren Flüssigkeit mit Benzol; sie bleiben dann beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück.

Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird der Orthonitrozimmtaldehyd dann in feinen verfilzten Nadeln erhalten; er schmilzt bei 127 bis 127,5° und zeigt alle Eigenschaften, welche v. Baeyer und Drewsen für diese Verbindung angeben. — Neu habe ich das Phenylhydrazinderivat des Orthonitrozimmtaldehyds hergestellt, welches aus Alkohol in bordeauxrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 157,5° krystallisirt.

Um den Paranitrozimmtaldehyd aus der Bisulfitverbindung zu gewinnen, behandelt man ihre wässerige Lösung ebenfalls mit concentrirter Schwefelsäure und verfährt des Weiteren genau ebenso, wie bei der Isolirung des Orthonitrozimmtaldehyds.

Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird der Paranitrozimmtaldehyd dann in wohl ausgebildeten, fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142° erhalten. Göhring, welcher den Paranitrozimmtaldehyd durch Kochen des Condensationsproductes von Paranitrobenzaldehyd und Aldehyd mit Essigsäureanhydrid hergestellt hat, fand den Schmelzpunkt etwas niedriger. Seine neuerdings ausgeführten Controlbestimmungen stimmen jedoch vollständig mit obiger Angabe überein.

Die Elementaranalyse des Paranitrozimmtaldehyds lieferte folgendes Resultat:

1) 0,2240 gr. Substanz gaben 0,5000 gr. CO_2 und 0,0812 gr. H_2O

2) 0,6813 gr. Substanz gaben 45,6 Ccm. N bei 22° und 754 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_7NO_3$:		Gefunden:	
		I	II
C	61,01	60,87	— pCt.
H	3.95	4,02	— „
N	7,90	—	7,52 „

Die übrigen Eigenschaften des Aldehyds entsprechen vollständig den Angaben von Göhring[1]), welche ich noch etwas vervollständigen will.

Behandelt man den Paranitrozimmtaldehyd in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so entsteht ein Condensationsproduct, welches aus absolutem Alkohol in orangerothen Krystallen erhalten wird, die bei 180 bis 181° schmelzen; ferner lässt sich der Paranitrozimmtaldehyd in verdünnter alkoholischer Lösung leicht mit Eisenvitriol und Ammoniak reduciren. Wenn man den hierbei entstehenden Eisenhydroxydniederschlag entfernt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt, so erhält man einen stark gelb gefärbten Extract, der beim Verdunsten, offenbar in Folge von Condensationsvorgängen, einen braunroth gefärbten Körper zurücklässt, der Metallglanz zeigt und sich in Eisessig und noch besser in concentrirter Schwefelsäure mit prächtiger fuchsinrother Farbe auflöst.

Bei der directen Nitrirung des Zimmtaldehyds ist die Ausbeute an Nitroaldehyden eine recht befriedi-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XVIII, 372.

gende; man erhält nämlich aus 100 gr. Zimmtaldehyd 30 gr. Ortho- und 100 gr. Paranitrozimmtaldehyd. Nichtsdestoweniger ist diese Methode doch nicht besonders geeignet zur Herstellung grösserer Mengen Orthonitrozimmtaldehyd, da gerade die Orthoverbindung, mag man die Bedingungen der Nitrirung variiren wie man will, doch nur in untergeordneter Menge entsteht. In Folge dessen habe ich die grösste Menge des Orthonitrozimmtaldehyds, welche ich zu den folgenden Versuchen nöthig hatte, nach dem von v. Baeyer und Drewsen angegebenen Verfahren hergestellt. —

Condensation von Orthonitrozimmtaldehyd mit Aceton.

Die Condensation von Orthonitrozimmtaldehyd mit Aceton lässt sich nicht wie bei dem Zimmtaldehyd direkt durch zehnprocentige Natronlauge vollziehen, sondern gelingt erst wenn man in verdünnter alkoholischer Lösung arbeitet, wobei man zweckmässig folgende Bedingungen einhält.

5 Theile Orthonitrozimmtaldehyd werden in 170 Theilen absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst, dann 30 Theile Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit so weit abgekühlt, bis die Ausscheidung des Nitrozimmtaldehyds eben beginnt. In diesem Momente giebt man zu der Flüssigkeit 10 Theile Aceton, welches durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss. Hierdurch gehen die schon ausgeschiedenen Krystalle wieder in Lösung und man setzt nun tropfenweise so lange zweiprocentige Natronlauge hinzu, bis die zu Anfang stets verschwindende alkalische Reaction dauernd bestehen bleibt. Die ursprünglich kaum gefärbte Flüssigkeit bräunt sich hierbei stark, und schon wenn man beim Zusetzen des Alkalis sich dem Punkte

nähert, bei welchem die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet, trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und es scheidet sich in Flocken ein grünlich gelber Körper aus. Man lässt nun 3 bis 4 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol ab, worin er unlöslich ist. Die Verbindung ist das Orthodinitrodiphenyldiaethylenketon und wird später näher beschrieben werden. In dem Filtrat befindet sich ein anderes Condensationsproduct, nämlich das Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon.

Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon.

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH = CH - CH = CH - CO - CH_3. \end{cases}$$

Um das Keton aus der alkoholischen Lösung abzuscheiden, verdünnt man dieselbe mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser, wobei sich die Hauptmenge bald in krystallinischem Zustande ausscheidet, während die letzten Reste erst nach vierundzwanzigstündigem Stehen auskrystallisiren. Man sammelt nun den in feinen verfilzten Nadeln ausgeschiedenen Körper auf einem Colirtuch, wäscht denselben mit etwas Wasser, trocknet ihn auf einer porösen Platte und krystallisirt ihn mehrmals aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um. Man erhält die Verbindung dann in schwach gelben, breiten Nadeln, die bei 73,5° schmelzen und bei der Elementaranalyse die für das Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon verlangten Werthe gaben.

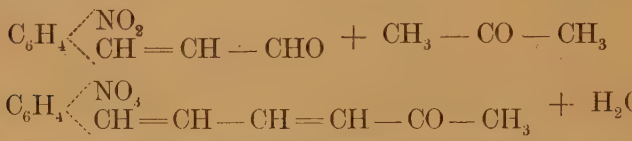
1) 0,2050 gr. Substanz gaben 0,5047 gr. CO_2 und 0,1047 gr. H_2O.

2) 0,1994 gr. Substanz gaben 0,4840 gr. CO_2 und 0,0919 gr. H_2O.

3) 0,5820 gr. Substanz gaben 32,5 Ccm N bei 23° und 754 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	66,35	67,13	66,19	— pCt.
H	5,07	5,67	5,12	— „
N	6,45	—	—	6,24 „

Es ist dieses Keton also gemäss folgender Gleichung entstanden:



Das Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe auf.

Durch Reductionsmittel wird es in einen in Säuren leicht löslichen Körper übergeführt, dessen Reindarstellung jedoch nicht gelingen wollte.

Orthodinitrodiphenyldiaethylenketon.

Dieses in jedem Benzolkern orthonitrirte Diphenyldiaethylenketon, dessen Darstellung schon beschrieben wurde, reinigt man unter Anwendung von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig. Man erhält es dann in sehr kleinen, gelben Nädelchen, die bei 208,5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgendes Resultat gaben:

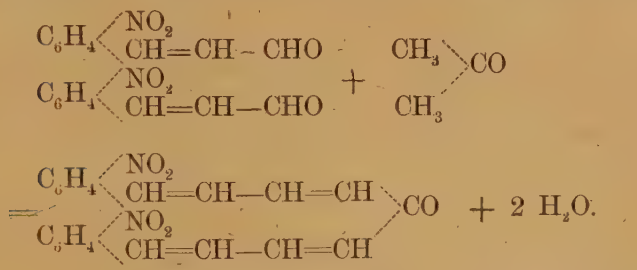
1) 0,2519 gr. Substanz gaben 0,6190 gr. CO_2 und 0,1030 gr. H_2O.

2) 0,2045 gr. Substanz gaben 0,5017 gr. CO_2 und 0,0828 gr. H_2O.

3) 0,4933 gr. Substanz gaben 33,5 Cem. N bei 23° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_5$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	pCt.
C	67,02	67,01	66,91	—,—	„
H	4,25	4,54	4,01	—,—	„
N	7,44	—.--	—,—	7,59	„

Es entsteht diese Verbindung also, indem zwei Moleküle Orthonitrozimmtaldehyd sich mit einem Molekül Aceton im Sinne folgender Gleichung condensiren:



Das Orthodinitrodiphenyldiaethylenketon löst sich ausser in heissem Eisessig auch in Aceton und Chloroform leicht auf, weniger leicht in Benzol und nur spurenweise in Alkohol, Aether und Essigaether. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine intensiv violettrothe Farbe, die auf Wasserzusatz vergeht.

Orthomononitrodiphenyldiaethylenketon.

Bei der Beschreibung des Di-phenyldiaethylenketons, dessen Dinitroverbindung ich soeben besprochen habe, wurde eine Methode angegeben, welche es erlaubt aus

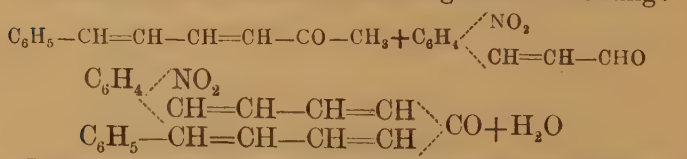
dem Phenyldiaethylenmethylketon und Zimmtaldehyd das Di-phenyldiaethylenketon herzustellen. Es gelingt nun auch leicht ein nur in einem Benzolkern in der Orthostellung nitrirtes Di-phenyldiaethylenketon zu erhalten, und zwar dann wenn man auf das Phenyldiaethylenmethylketon Orthonitrozimmtaldehyd einwirken lässt, wobei man folgende Bedingungen zweckmässig einhält. Man löst gleiche Moleküle Orthonitrozimmtaldehyd und Phenyldiaethylenmethylketon in der zwanzigfachen Menge Alkohol unter Erwärmen auf, lässt dann bis zur gerade beginnenden Krystallisation des Nitroaldehydes erkalten und giebt nun so lange 2-procentige Natronlauge hinzu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet. Es scheidet sich dann bald das Condensationsproduct ab, das aus Aceton umkrystallisirt in prächtigen, durchscheinenden Krystallen von goldgelber Farbe erhalten wird, die bei 136,5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgende Werthe lieferten:

1) 0,2535 gr. Substanz gaben 0,7114 gr. CO_2 und 0,1290 gr. H_2O

2) 0,6584 gr. Substanz gaben 25,5 Ccm N. bei 22° und 751,6 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_3$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	76,13	76,53	—,—
H	5,13	5,65	—,—
N	4,23	—,—	4,34

Dieses Keton entsteht also nach folgender Gleichung:



Das Mononitrodiphenyldiaethylenketon ist schwer in

Alkohol und Aether, jedoch leicht in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violettrother Farbe aufgelöst.

Orthonitrophenyldiaethylencarbonsäure.

Diese Säure lässt sich genau so aus dem Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon darstellen, wie ich die weiter oben beschriebene Phenyldiaethylencarbonsäure aus dem Phenyldiaethylenmethylketon erhalten habe. Man trägt nämlich das Orthonitrophenyldiaethylenmethylketon in eine auf 80 bis 90° erwärmte Lösung von unterchlorigsaurem Natron ein, wobei das Keton schmilzt und beim Umschütteln unter Entweichen von Chloroformdämpfen vollständig in das Natronsalz der Orthonitrophenyldiaethylencarbonsäure übergeführt wird. Sobald die Chloroformentwicklung aufgehört hat, kühlt man die Flüssigkeit so schnell als möglich ab, um die weitere Einwirkung der unterchlorigen Säure zu vermeiden. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natronsalz der Nitrophenyldiaethylencarbonsäure aus dieser Lösung in goldgelben Blättchen aus. Das Salz wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, in Wasser, worin es leicht löslich ist, aufgenommen und durch schweflige Säure die Nitrosäure abgeschieden, welche in weissen Flocken in nahezu reinem Zustande ausfällt. Zur vollständigen Reinigung wird sie getrocknet und aus Alkohol, nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle, umkrystallisirt. Man erhält sie dann in verfilzten, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 217,5°, welche bei der Elementaranalyse folgende Werthe ergaben:

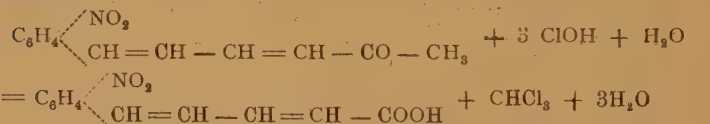
1) 0,1634 gr. Substanz gaben 0,3610 gr. CO_2 und 0,0618 gr. H_2O.

2) 0,3666 gr. Substanz gaben 22 Ccm. N. bei 22° und 751,6 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_4$:		Gefunden:	
		I.	II
C	60,27	60,24	—,— pCt.
H	4,10	4,20	—,— „
N	6,39	—,—	6,72 „

Die Orthonitrophenyldiaethylencarbonsäure ist ausser in heissem Alkohol auch in Eisessig leicht, jedoch schwer in Aether löslich. In Wasser ist sie ganz unlöslich. Die Salze sind intensiv gelb gefärbt.

Ihre Bildung wird durch folgende Formel erläutert:



Man kann diese Säure auch vermittelst der Perkin'schen Reaction direkt aus dem Orthonitrozimmtaldehyd herstellen, wenn man denselben mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhitzt. Erwärmt man das Reactionsproduct wie gewöhnlich mit Sodalösung und säuert dann mit einer Mineralsäure an, so fällt die Orthonitrophenyldiaethylencarbonsäure aus, die nach dem Reinigen bei der Analyse folgendes Ergebniss lieferte:

Berechnet für $C_{11}H_9NO_4$:		Gefunden:	
C	60,27	60,95	pCt.
H	4,10	4,84	„

Zur Herstellung der Säure empfiehlt sich nach den bisherigen Erfahrungen die soeben beschriebene Methode keineswegs, weil dabei sehr viele harzige Materien gebildet werden und die Reaction also wohl

nur theilweise im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH\end{cases} = CH - CHO + CH_3 - COOH$$

$$= C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH\end{cases} = CH - CH = CH - COOH + H_2O$$

Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH\end{cases} = CH - CH = CH - COOH.$$

Die Reduction der Orthonitrophenyldiaethylencarbonsäure wird am besten mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat ausgeführt und zu diesem Zweck in folgender Weise verfahren: Man löst 2,19 Theile der Orthonitrosäure in verdünntem Ammoniak, giebt diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 16,68 Theilen reinem krystallisirtem Eisenvitriol und schüttelt unter Abschluss der Luft, bis das Eisenoxydulhydrat in rothbraunes Eisenoxydhydrat übergegangen ist. Die Reduction erfolgt sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist in einer Viertelstunde vollendet. Man filtrirt den Eisenoxydniederschlag nun ab, wäscht ihn gut aus, um die zurückgehaltenen Reste der Mutterlaugen zu gewinnen, und dampft die noch überschüssiges Ammoniak enthaltende, intensiv gelbe Lösung des Ammoniumsalzes der Amidophenyldiaethylencarbonsäure auf dem Wasserbade ein. Hierbei zersetzt sich das Ammoniumsalz; es verliert sein Ammoniak, und die freie Säure krystallisirt in schönen Nadeln aus der Flüssigkeit aus. Sollte die Verdampfung etwas rasch verlaufen, so ist es leicht möglich, dass sich aus der concentrirten Lösung braunschwarze Materien ausscheiden. Dieselben bestehen aus dem unzersetzten Ammoniumsalz, gehen auf Zusatz von

Wasser leicht in Lösung und werden nun beim wiederholten Eindunsten vollständig zersetzt. Zweckmässig ist es die auskrystallisirte Säure abzufiltriren, bevor die Abscheidung des schwefelsauren Ammoniums beginnt. Der Rückstand der zur Trockne verdampften Mutterlauge besteht dann der Hauptsache nach aus Ammoniumsulfat, enthält jedoch auch noch wenig freie Amidosäure, welche sich leicht gewinnen lässt, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist. Zur Reinigung wird die Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure entweder aus heissem Wasser oder aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in schönen gelben Nadeln erhalten, welche unter Zersetzung bei 176,5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgendes Resultat lieferten:

1) 0,1757 gr. Substanz gaben 0,4505 gr. CO_2 und 0,0928 gr. H_2O.

2) 0,1966 gr. Substanz gaben 13,75 Ccm N bei 23° und 751,6 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$:		Gefunden:		
		I.	II.	
C	69,84	69,92	—	pCt.
H	5,82	5,92	—	„
N	7,40	—	7,79	„

Die Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwerer in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in kaltem Wasser. In aetherischer Lösung zeigt sie grüne Fluorescens wie die Orthoamidozimmtsäure. Als Amidosäure giebt sie sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Die Salze mit Mineralsäuren sind ungefärbt, das chlorwasserstoffsaure Salz ist leicht, das schwefelsaure Salz schwer löslich in Wasser. Die Salze mit Basen sind alle intensiv gelb

gefärbt und die mit Alkalien sehr leicht in Wasser löslich. Unterwirft man die Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure der trockenen Destillation, so liefert sie ein Oel, welches beim Versetzen mit Alkali einen starken Geruch nach Chinolin entwickelt.

Acetylorthoamidophenyldiaethylencarbonsäure.

Die Acetylorthoamidophenyldiaethylencarbonsäure wird durch zweistündiges Erhitzen der freien Amidosäure mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhalten. Um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, fügt man Alkohol hinzu, kocht die Flüssigkeit auf und dunstet auf dem Wasserbade ein. Die braune Masse, welche hierbei zurückbleibt, wird in erwärmter Sodalösung aufgenommen, die Lösung filtrirt und durch Salzsäure die Acetylorthoamidophenyldiaethylencarbonsäure abgeschieden, welche hierbei in weissen Flocken ausfällt; man saugt sie ab, trocknet sie und krystallisirt dieselbe aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um, wobei die Säure in weissen, rosettenartig zusammengestellten, kleinen Tafeln erhalten wird, die unter Zersetzung bei 253° schmelzen. Bei dieser Zersetzung destillirt aus der geschmolzenen Masse in hellen Tropfen Essigsäure und es hinterbleibt ein amorpher, fester Körper, aus dem es mir nicht gelungen ist ein krystallisirtes und gut definirtes Product zu isoliren.

Die Acetylorthoamidophenyldiaethylencarbonsäure ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, etwas leichter in heissem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat: 0,1510 gr. Substanz gaben 0,3737 gr. CO_2 und 0,0815 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
C 67,53	67,48 pCt.
H 5,63	5,99 „

Das als Product der trockenen Destillation erhaltene Oel enthält eine Chinolinbase, welche nach dem Uebersättigen mit Alkali und Erwärmen der Flüssigkeit leicht an ihrem charakteristischen Geruch erkannt wird.

Dritter Theil.

Da es mir beim Erhitzen der Acetylorthoamidophenyldiaethylencarbonsäure zum Schmelzen nicht gelungen war einen Körper vom Typus des Carbostyrils zu erhalten, so habe ich Versuche in Angriff genommen um die Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure durch stark reducirende Agentien in eine Säure mit vollständig gesättigter Seitenkette überzuführen, in der Erwartung, dass sich eine derartige Verbindung wohl eher dazu eignen möchte in ihr Anhydrid überzugehen als die Säure mit ungesättigter Seitenkette; bedarf man doch zur Ueberführung von Orthoamidozimmtsäure in Carbostyril ziemlich energisch wirkender Agentien, während die hydrirte Säure bekanntlich spontan in ihr Lactam übergeht.

Zu dem Zweck wurde die Amidosäure zunächst mit dem fünfzehnfachen Gewicht bei 0° gesättigten Jodwasserstoffeisessigs im Rohr auf 140° sechs Stunden

lang erhitzt, der erkaltete Inhalt in Wasser gegossen und darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein starker Geruch nach Chinolin bemerkbar machte, Beim Destilliren der Flüssigkeit ging mit den Wasserdämpfen in der That ein Oel über, welches dem Destillat mit Aether entzogen wurde und beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieb. Ich habe dasselbe in verdünnter Salzsäure aufgelöst und daraus mit Platinchlorid ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten, welches bei der Krystallwasser- und Platinbestimmung die für das Chinolinplatinchlorid verlangten Werthe gab:

1) 0,0772 gr. Substanz verloren bei 130° getrocknet 0,0036 gr. H_2O.

Berechnet für $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O 5,118	4,66 pCt.

2) 0,0736 gr. krystallwasserfreier Substanz gaben 0,02135 gr. Pt

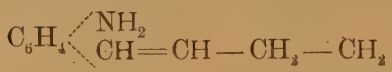
Berechnet für $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 29,118	29,008 pCt.

Diese Chinolinbildung ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Seitenkette der Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure bei der besprochenen Reaction am β-Kohlenstoffatom gesprengt wird und sie ist desshalb bemerkenswerth, weil sie in praegnanter Weise die grosse Neigung zur Bildung des sehr beständigen sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Atomringes auch an einer Orthoamidoverbindung zur Anschauung bringt, deren drittes oder viertes Kohlenstoffatom nicht mit Sauerstoff beladen ist.

Da die Reduction der Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure mit Jodwasserstoff nicht gelingen wollte, habe ich als Reductionsmittel zunächst Natriumamalgam in

Anwendung gebracht, ein Verfahren welches mich zu einer neuen Substanz führte, nämlich zur:

Orthoamidophenylaethylenpropionsäure.



Die Herstellung dieser Verbindung gelingt sehr leicht, wenn man die Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure in der fünfzigfachen Menge Wasser durch Zugabe von der zur Neutralisation genügenden Menge Alkali zur Lösung bringt und in die Flüssigkeit dann nach und nach fünfprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen einträgt. Es ist nöthig die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure stets annähernd neutral zu halten, da dann die Reduction am glattesten verläuft. Dieselbe ist nach drei bis vier Tagen vollendet. Man übersättigt dann mit Schwefelsäure, wobei die Amidosäure in Lösung bleibt, während humusartige, braunschwarze Producte ausfallen, welche man abfiltrirt. Die saure Lösung wird hierauf mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Flüssigkeit weingelb färbt. Dampft man dieselbe nun auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so giebt das gelöste Ammoniumsalz Ammoniak ab und es bildet sich die freie Säure, welche mit anorganischen Natron- und Ammoniumsalzen gemischt im Rückstand verbleibt und demselben durch Extraction mit absolutem Alkohol entzogen werden kann. Bringt man zu der alkoholischen Lösung nun Wasser und verjagt den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so erhält man aus der bei circa 40° gesättigten, wässrigen Lösung beim Abkühlen mit Eis eine in blassgelben Nädelchen krystallisirende Säure, die bei 59° schmilzt und ein Molekül Krystallwasser enthält.

Die Krystallwasserbestimmung und Elementaranalyse führten zu folgenden Werthen:

1) 0,5225 gr. Substanz verloren im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet 0,03915 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,61	8,11 pCt.

2) 0,2023 gr. Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0,4669 gr. CO_2 und 0,1360 gr. H_2O.

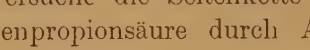
Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2 + H_2O$:		Gefunden:
C	63,15	62,93 pCt.
H	7,177	7,46 „

Die Krystallwasserbestimmung ist desshalb nicht ganz genau, weil die Substanz bei dem Wasserverlust zusammensintert, wodurch Spuren von Wasser leicht zurückgehalten werden.

Die Säure wird leicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen, jedoch fällt sie beim Verdunsten derselben meistens ölig aus. Die aetherische Lösung fluorescirt grün. Als Amidosäure giebt sie sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Die Salze mit Mineralsäuren sind ungefärbt und leicht in Wasser löslich, während die Auflösung der Alkalisalze eine gelbe Farbe zeigt, welche jedoch weniger intensiv ist als diejenige der orthoamidophenyldiaethylencarbonsauren Alkalien. Versetzt man das Product der trockenen Destillation der Orthoamidophenylaethylenpropionsäure mit überschüssigem aetzenden Alkali so zeigt der charakteristische Geruch die Gegenwart einer Chinolinbase an.

Was die Constitution der Orthoamidophenylaethylenpropionsäure anbetrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie der Phenylaethylenpropionsäure

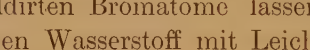
analog zusammengesetzt ist und ihr demnach wohl folgende Formel zuzuschreiben ist.



Versuche die Seitenkette der Orthoamidophenylaethylenpropionsäure durch Anwendung noch energischer wirkender Reductionsmittel, als es Natriumamalgam ist, direct mit Wasserstoff zu sättigen blieben erfolglos. Ich habe z. B. versucht diese Reduction mit concentrirter wässeriger und in Eisessig gelöster Jodwasserstoffsäure auszuführen mit und ohne Anwendung von Phosphor bei niedrigeren und höheren Temperaturen; es ist mir jedoch niemals gelungen aus den öligen Reactionsproducten reine Substanzen zu isoliren.

Das erstrebte Ziel lässt sich auf einem Umweg jedoch unschwer erreichen; es addirt die Orthoamidophenylaethylenpropionsäure nämlich mit Leichtigkeit Brom, geht dabei in eine Säure mit vollständig gesättigter, allerdings bromhaltiger Seitenkette über; die addirten Bromatome lassen sich aber durch nascirenden Wasserstoff mit Leichtigkeit eliminiren.

Orthoamidoesodibromexo-γ-δ-dibromphenylvaleriansäure.



Wenn man die Orthoamidophenylaeythlenpropionsäure in Chloroform auflöst und die mit Eis gekühlte Flüssigkeit mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein Bromid, welches sich jedoch besser dadurch gewinnen lässt, dass man in eine kalt gehaltene Eisessiglösung der Säure soviel einer Lösung von

Brom in demselben Lösungsmittel zugiebt, bis die rothe Farbe des Broms bestehen bleibt. Giesst man die Reactionsflüssigkeit unter Umrühren nun in dünnem Strahle in kaltes, mit etwas schwefliger Säure versetztes Wasser, so scheidet sich ein bromhaltiger Körper in festem Zustande aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf einer porösen Platte abgepresst, getrocknet und aus heissem Chloroform umkrystallisirt, wobei er in mikroskopisch kleinen, kreuzförmig gestellten Nadeln erhalten wird, die sich bei 167° unter lebhafter Gasentwicklung und Schwärzung zersetzen.

Die Halogenbestimmung nach Carius ergab Zahlen, welche für ein Tetrabromid der Orthoamidophenyldiaethylencarbonsäure passen.

1) 0,2075 gr. Substanz gaben 0,3040 gr. Ag Br.
2) 0,3594 gr. Substanz gaben 0,5321 gr. Ag Br.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2Br_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
Br 62,86	62,34	62,99 pCt.

Die Bromirung der Orthoamidophenylaethylenpropionsäure ist also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_{11}H_{13}NO_2 + 3\,Br_2 = C_{11}H_{11}NO_2Br_4 + 2\,HBr.$$

Die Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Chloroform und unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Bemerkenswerth ist, dass sich die Lösung der Säure in überschüssigem kohlensaurem Natron beim Erwärmen plötzlich unter Abscheidung eines Oeles trübt, welches insofern Lactonnatur zeigt, als es sich bei Siedetemperatur wieder vollständig auflöst und man nach dem Abkühlen der Flüssigkeit durch

Mineralsäuren nun eine veränderte Amidosäure ausfällen kann.

Wenn wir nun versuchen wollen, uns über die Stellung der vier Bromatome in der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure Rechenschaft zu geben, so erscheint es von vornherein wahrscheinlich, dass zwei Bromatome sich an die ungesättigten Valenzen der Seitenkette der Orthoamidophenylaethylenpropionsäure angelagert haben, eine Vermuthung, die dadurch noch gestützt wird, dass die gebromte Säure unter dem Einfluss von kohlensauren Alkalien in ein Lacton überzugehen scheint.

Wo befinden sich aber die zwei anderen Bromatome?

Die Beantwortung dieser Frage wird dadurch ermöglicht, dass man im Stande ist, zwei Bromatome der tetrabromirten Säure auf glatte Weise durch Wasserstoff zu eliminiren, wobei eine Orthoamidodibromphenylvaleriansäure gebildet wird, von der man, wie weiter unten erörtert werden soll, mit Sicherheit annehmen darf, dass sie in der Seitenkette Brom nicht mehr enthält, woraus sich dann ergiebt, dass das dritte und vierte in die Verbindung eingetretene Bromatom sich im Benzolkern befinden müssen.

Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure.

$$C_6H_2Br_4\begin{cases}NH_2\\CH\end{cases}-CH_2-CH_2-CH_2-COOH.$$

Diese Säure wird leicht erhalten, wenn man eine Lösung der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure in 5 Theilen Alkohol und 2 Theilen concentrirter Salzsäure ungefähr eine Viertelstunde lang mit granulirtem Zink erwärmt. Die saure alkoholische Flüssigkeit wird nun von dem restirenden Zink abgegossen

und in Wasser eingetragen, wobei sich das Reactionsproduct ölig abscheidet. Dasselbe ist leicht in Aether löslich und kann der Flüssigkeit durch Extraction mit Aether entzogen werden. Den aetherischen Auszug wäscht man zweckmässig mit Wasser, um die letzten Spuren von Chlorzink zu entfernen und lässt nun das Lösungsmittel verdunsten, wobei der neue Körper als ein schwach gelb gefärbtes Oel zurückbleibt, welches durch schmierige Nebenproducte an der Krystallisation gehindert wird. Diese rohe Säure enthält auch grössere Mengen ihres bei der Reaction entstandenen Aethylaethers; sie wird nun zur Reinigung und Verseifung des Aethers in möglichst wenig 10procentiger Natronlauge auf dem Wasserbad gelöst und die Lösung erkalten lassen, wobei das Natronsalz der neugebildeten Orthoamidodibromphenylvaleriansäure in feinen, farblosen Nadeln auskrystallisirt; es wird unter Anwendung von Asbest von der stark alkalischen Mutterlauge abgesaugt, und sofort in Wasser, worin es leicht löslich ist, aufgenommen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Orthoamidodibromphenylvaleriansäure nun sofort krystallisirt aus. Durch Umkrystallisation aus wässrigem Alkohol, welcher eine Behandlung mit Thierkohle vorausgeht, wird sie in prächtigen farblosen, oft centimeterlangen Nadeln erhalten, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie über Schwefelsäure, leichter bei 70°, abgeben. Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt bei 96°. Höher erhitzt verliert sie bei 100° plötzlich ihr Krystallwasser und wird bei 253° unter lebhafter Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Die Krystallwasserbestimmung und Elementaranalyse ergaben folgende Zahlen:

1) 0,5597 gr. krystallwasserhaltige Substanz bei

70° bis zum constanten Gewicht getrocknet verloren 0,0284 gr. H_2O.

Bei der Brombestimmung nach Carius gaben:

2) 0,2657 gr. krystallwasserhaltige Substanz 0,2688 gr. Ag Br.

3) 0,2500 gr. krystallwasserfreie Substanz 0,2995 gr. Ag Br.

4) 0,24965 gr. krystallwasserfreie Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0,3437 gr. CO_2 und 0,0884 gr. H_2O.

5) 0,4517 gr. krystallwasserfreie Substanz gaben 16,3 Ccm. N bei 22° und 750 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2Br_2 + H_2O$:		Gefunden:	
		I.	II.
H_2O	4,88	5,07	— pCt.
Br	43,36	—	43,06 „

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2Br_2$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	37,607	37,54	—	— pCt.
H	3,704	3,934	—	— »
N	3,98	—	4,03	— »
Br	45,58	—	—	45,51 »

Die Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure wird leicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer von siedendem und gar nicht von kaltem Wasser aufgenommen. Ihre Salze mit Alkalien sind leicht in Wasser löslich, und kann man durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure aus diesen Lösungen die freie Säure ausfällen, welche sich erst in mässig concentrirter Säure wieder auflösst.

Erhitzt man die Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure über 250°, so zerfällt sie unter Bromwasser-

stoffabgabe und es lässt sich dann in den Zersetzungsproducten die Gegenwart einer Chinolinbase nachweisen.

Ueber die Constitution der Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure kann man sich Rechenschaft geben, wenn man ihre Entstehungsweise aus der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure in Betracht zieht, aus der sie durch Ersatz zweier Bromatome durch 2 Wasserstoffatome entsteht, und wenn man bedenkt, dass die dibromirte Säure wässrigen Alkalien gegenüber selbst bei Siedetemperatur beständig ist, eine Thatsache, welche mit aller Entschiedenheit dagegen spricht, dass sie die beiden Bromatome in der Seitenkette enthält, wesshalb man annehmen muss, dass sie sich im Benzolkern befinden; mithin ergiebt sich für die Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure folgende Constitutionsformel:

$$C_6H_2Br_2 \begin{cases} NH_2 \\ CH_2 \end{cases} — CH_2 — CH_2 — CH_2 — COOH.$$

Aus den oben schon mitgetheilten Eigenschaften der Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure geht hervor, dass dieselbe ein äusserst beständiger Körper ist, den man sogar mit Säuren kochen kann, ohne dass er eine Veränderung erleidet. Es unterscheidet sich diese Verbindung also sehr wesentlich von der Orthoamidohydrozimmtsäure, welche durch Säuren in Freiheit gesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich spontan in ihr Lactam das Hydrocarbostyril übergeht. Um die Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure womöglich doch in ihr inneres Anhydrid überzuführen wurde dieselbe mit einer Reihe von wasserentziehenden Mitteln in der verschiedensten Art und Weise behandelt; es ist mir jedoch auch hierbei nicht gelungen, zu dem gewünschtem Resultate zu gelangen.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Amidosäure auf. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und annähernder Neutralisation krystallisirt jedoch die unveränderte Verbindung wieder aus.

Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf die Lösung der Säure in Chloroform konnte ein Anhydrid ebensowenig erhalten werden, als beim Erwärmen der Amidosäure mit concentrirter Salzsäure auf 140°. Auch tagelanges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure mit Chlorzink, essigsaurem Zink, entwässerter Oxalsäure, entwässertem Natriumacetat etc. blieb erfolglos; in allen diesen Fällen wurde als Reaktionsproduct stets der Aether der Säure erhalten.

Salzsaures Salz des Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäureaethylaethers.

$$C_6H_2Br_2 \begin{cases} NH_2 \cdot HCl \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COO \cdot C_2H_5. \end{cases}$$

Diese Verbindung lässt sich mit Leichtigkeit erhalten durch das gebräuchliche Verfahren trocknes Salzsäuregas in die unter Rückfluss im Wasserbade erwärmte Lösung der Säure in der fünffachen Menge absoluten Alkohols einzuleiten. Die Aetherificirung ist in einer Stunde vollendet und scheiden sich schon während der Operation in der noch warmen Flüssigkeit feine weisse Nadeln aus, welche nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieselben werden abgesaugt, auf einer porösen Platte getrocknet und sofort zur Analyse verwandt. Die Verbindung schmilzt bei 135—136°, wobei sie sich unter Abgabe von Salzsäure zersetzt.

Die Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,3057 gr. Substanz gaben 0,3818 gr. Halogensilber.

Berechnet für $C_{13}H_{18}NO_4Br_2Cl$	Gefunden:
$Br_2 + Cl = 47{,}05$	47,00 pCt.

Das salzsaure Salz des Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäureaethers giebt an Wasser und Alkohol Salzsäure ab und geht hierbei in den freien Aether über, welcher ein schwach gelb gefärbtes, dickes Oel darstellt. Derselbe ist, wenn man ihn in kleinen Mengen sehr vorsichtig erhitzt, unzersetzt flüchtig, erleidet jedoch bei raschem Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Bildung von Kohle eine vollständige Zersetzung und geht demnach nicht unter Abgabe von Alkohol in ein Anhydrid der Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure über.

Um diese Versuche endgültig abzuschliessen wurde die Amidosäure noch in die Acetylverbindung übergeführt, aus welcher ich durch Erwärmen über den Schmelzpunkt das innere Anhydrid der Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure zu erhalten hoffte analog der Bildung von Carbostyril aus Acetylorthoamidozimmtsäure und von Cumarin aus Acetylorthocumarsäure.

Acetylorthoamidoesodibromphenylvaleriansäure.

$$C_6H_2Br_2\begin{cases} NH-CO-CH_3 \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH. \end{cases}$$

Diese Verbindung wird erhalten durch zweistündiges Erwärmen einer Lösung der Amidosäure in Essigsäureanhydrid unter Rückfluss, sie bildet sich jedoch auch mit Leichtigkeit bei ein- bis zweitägigem Stehen einer solchen Lösung in der Kälte. Zur Isolirung ver-

jagt man das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand in einer Lösung von kohlensaurem Natron auf und fällt aus der von etwa gebildeten schmierigen Producten abfiltrirten Lösung ihres Natronsalzes die Acetylorthoamidoesodibromphenylvaleriansäure durch Salzsäure aus. Aus achtzigprozentigem heissem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, wird die acetylirte Säure in rosettenartigen aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Krystallaggregaten erhalten, welche bei 205—206° schmelzen und bei Temperaturen, welche 250° überschreiten unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung eine vollständige Zersetzung erleiden.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

1) 0,3076 gr. Substanz gaben 0,4479 gr. CO_2 und 0,1043 gr. H_2O.

2) 0,4886 gr. Substanz gaben 16 Ccm. N bei 23° und 746 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_3Br_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
C =	39,64	39,71	—,— pCt.
H =	3,81	3,76	—,— „
N =	3,56	—,	3,62 „

Die Acetylorthoamidoesodibromphenylvaleriansäure wird leicht von Alkohol, Aether, Essigaether und Eisessig aufgenommen; ihre Salze mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich.

Wie oben bereits erwähnt erleidet die Acetylorthoamidoesodibromphenylvaleriansäure beim Erhitzen über 250° eine tiefgehende Zersetzung, bei welcher auch Chinolinbasen gebildet werden, die durch Alkalien in Freiheit gesetzt leicht an ihrem Geruch erkannt werden, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und mit

Platinchlorid in salzsaurer Lösung charakteristische Doppelsalze bilden.

Acetylorthoamidoesodibromphenylvaleriansäure-aetyhlaether.

$$C_6H_2Br_2\begin{cases} NH-CO-CH_3 \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO-C_2H_5 \end{cases}$$

Die Verwandlung der Acetylorthoamidoesodibromphenylvaleriansäure in ihren Aethylaether geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Derselbe entsteht schon, wenn man die noch Essigsäureanhydrid im Ueberschuss enthaltende Reaktionsflüssigkeit, welche bei der Herstellung der acetylirten Amidosäure resultirt, zur Zersetzung des Säureanhydrids mit Alkohol auf dem Wasserbade eindunstet, den Alkohol hierbei einigemal erneuert, bis der Rückstand nicht mehr harzig ist, sondern ein festes, poröses Aussehen angenommen hat. Derselbe besteht dann aus einem Gemenge der Acetylamidosäure und ihres Aethers, welche sich sehr leicht dadurch trennen lassen, dass man die Masse in Alkohol aufnimmt und nach der Behandlung mit Thierkohle aus der filtrirten Lösung die gebildeten Verbindungen durch Zusatz von Wasser ausscheidet, wodurch die Flüssigkeit gallertartig erstarrt. Nach dem völligen Erkalten verdünnt man dieselbe mit Wasser und giebt Ammoniak im Ueberschuss zu, wobei nur die Säure in Lösung geht. Der abfiltrite Aether wird dann aus verdünntem Alkohol in farblosen, sternförmig gruppirten Krystallen erhalten, die bei 139° schmelzen.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

1) 0,2573 gr. Substanz gaben 0,4094 gr. CO_2 und 0,1028 gr. H_2O

2) 0,2378 gr. Substanz gaben 0,3778 gr. CO_2 und 0,0965 gr. H_2O

3) 0,3063 gr. Substanz gaben 9,3 Ccm. N bei 23° und 750 mm. Barometerstand

4) 0,2531 gr. Substanz gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0,2228 gr. Ag. Br.

5) 0,2644 gr Substanz gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0,2336 gr. Ag. Br.

Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3Br_2$:		Gefunden:				
		I	II	III	IV	V
C=	42,75	43,39	43,32	—	—	—
H=	4,51	4,43	4,50	—	—	—
N=	3,32	—	—	3,38	—	—
Br=	38,00	—	—	—	37,54	37,59

Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigaether und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt destillirt er unzersetzt, erleidet jedoch bei Anwendung grösserer Mengen eine tiefgehende Zersetzung unter Abgabe von Bromwasserstoff, eine Erscheinung, welche sich bei allen Derivaten der Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure wiederholt.

Um diese Zersetzungen zu verfolgen wurde die Orthoamidoesodibromphenylvaleriansäure, als die einfachste der hier einschlägigen Verbindungen, im Schwefelsäurebad erhitzt. Dieselbe schmilzt bei 96°, giebt über 100° ihr Krystallwasser ab und bleibt dann bis 250° unverändert. Ueberschreitet man jedoch diese Temperatur, so findet unter plötzlichem Aufblähen der Masse eine heftige Reaction statt, welche von reichlicher Entwicklung bromwasserstoffsaurer Dämpfe begleitet ist, während in die kälteren Partieen des Re-

actionsgefässes Essigsäure destillirt. Beim Vertheilen der Reactionsmasse in Wasser und Uebersättigen mit Alkalilauge macht sich nun ein starker Geruch nach einer Chinolinbase bemerkbar. Die Destillation mit Wasserdämpfen ermöglichte es ein farbloses Oel zu isoliren, welches in verdünnter Salzsäure gelöst mit Platinchlorid ein Doppelsalz lieferte, dessen Analyse jedoch nicht zu scharfen Resultaten führte.

Es ergiebt sich mithin aus diesen Versuchen eine Bestätigung der von v. Baeyer und Jackson ausgesprochenen Ansicht, dass die Ringbildung bei Orthoamidosubstanzen mit mehr als dreigliedriger Seitenkette jedenfalls nicht leicht gelingt und vielleicht sogar unmöglich ist.